

501P0253US00

11040 U.S. PRO
09/03685
03/09/01

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

10-200

出願年月日
Date of Application: 2000年 3月 10日

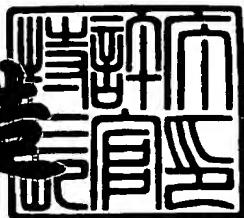
出願番号
Application Number: 特願2000-072513

出願人
Applicant(s): ソニー株式会社

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3106164

【書類名】 特許願
 【整理番号】 9900832102
 【提出日】 平成12年 3月10日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 H01M 2/02
 H01M 4/02
 H01M 4/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
 内
 【氏名】 遠藤 貴弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
 内
 【氏名】 毛塚 浩一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
 内
 【氏名】 畠沢 剛信

【特許出願人】

【識別番号】 000002185
 【氏名又は名称】 ソニー株式会社
 【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 篤一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の集電体の一方の面に、当該第1の集電体の外周縁部を集電体露出部分として残して形成された第1の電極活物質層を備えた第1の電極と

第2の集電体の両面に形成された第2の電極活物質層を備えた第2の電極と、
上記第1の電極と上記第2の電極との間に介在された固体電解質とを有し、
上記第2の電極は、上記固体電解質を介して、第1の電極活物質層と第2の電
極活物質層とが相対向するように上記第1の電極によって挟み込まれるとともに
、上記第1の電極の集電体露出部分が接合されることにより、上記第1の電極中
に密閉されていることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項2】 上記第2の電極は、一対の上記第1の電極によって挟み込まれ
ていることを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項3】 上記第2の電極には電極端子が接続されており、当該電極端子
は上記第1の電極の接合部分に挟み込まれて外側に導出されていることを特徴と
する請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項4】 上記電極端子と上記第1の電極との間に、絶縁性を有する封口
材が配されていることを特徴とする請求項3記載の固体電解質電池。

【請求項5】 上記固体電解質は、可塑剤によってゲル状とされていることを
特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項6】 厚さが2mm以下のシート状であることを特徴とする請求項1
記載の固体電解質電池。

【請求項7】 上記第1の電極と上記第2の電極との間にセパレータが配され
ていることを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項8】 上記第1の電極は負極であり、上記第2の電極は正極であるこ
とを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項9】 上記負極は、リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ・
脱ドープ可能な材料を有することを特徴とする請求項8記載の固体電解質電池。

【請求項10】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を有することを特徴とする請求項8記載の固体電解質電池。

【請求項11】 上記第1の電極は正極であり、上記第2の電極は負極であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項12】 上記負極は、リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料を有することを特徴とする請求項11記載の固体電解質電池。

【請求項13】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を有することを特徴とする請求項11記載の固体電解質電池。

【請求項14】 第1の集電体の一方の面に、当該第1の集電体の外周縁部を集電体露出部分として残して第1の電極活物質層を形成して第1の電極を作製する第1の電極作製工程と、

第2の集電体の両面に第2の電極活物質層を形成して第2の電極を作製する第2の電極作製工程と、

上記第1の電極作製工程で作製された第1の電極及び上記第2の電極作製工程で作製された第2の電極を、固体電解質を介して第1の電極活物質層と第2の電極活物質層とが相対向するように、上記第2の電極を上記第1の電極によって挟み込む挟み込み工程と、

上記挟み込み工程で第2の電極を挟み込んだ上記第1の電極の集電体露出部分を接合することにより、上記第2の電極を上記第1の電極中に密閉する密閉工程とを有することを特徴とする固体電解質電池の製造方法。

【請求項15】 上記密閉工程において、電子ビーム溶接、レーザー溶接、超音波溶接、抵抗溶接又は圧接の何れかを用いて、上記第1の電極の集電体露出部分を接合することを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項16】 上記挟み込み工程において、上記第2の電極を、一対の上記第1の電極によって挟み込むことを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項17】 上記挟み込み工程において、上記第2の電極に電極端子を接続し、当該電極端子を上記第1の電極の接合部分に挟み込んで外側に導出することを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項18】 上記密閉工程において、上記電極端子と上記第1の電極との間に、絶縁性を有する封口材を配し、

上記封口材が配された上記第1の電極の集電体露出部分において、熱融着することを特徴とする請求項17記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項19】 上記固体電解質は、可塑剤によってゲル状とされていることを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項20】 厚さが2mm以下のシート状であることを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項21】 上記第1の電極と上記第2の電極との間にセパレータを配することを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項22】 上記第1の電極は負極であり、上記第2の電極は正極であることを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項23】 上記負極は、リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ・脱ドープ可能な材料を有することを特徴とする請求項22記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項24】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を有することを特徴とする請求項22記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項25】 上記第1の電極は正極であり、上記第2の電極は負極であることを特徴とする請求項14記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項26】 上記負極は、リチウム、リチウム合金又はリチウムをドープ・脱ドープ可能な材料を有することを特徴とする請求項25記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項27】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を有することを特徴とする請求項25記載の固体電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄型の固体電解質電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化に伴い、これら電子機器に使用される電池に対しても高エネルギー密度化が要求されていることから、非水電解質電池の研究・開発が盛んに進められている。中でも、リチウム電池もしくはリチウムイオン二次電池は、従来の電池に比べて、3V、4Vといった高い起電力を有する等の優れた性能のため、カムコーダ、携帯電話、及びノート型パソコン等の各種携帯用電子機器に採用されている。

【0003】

上述のリチウムイオン二次電池の中でも、薄型化が可能なことや折り曲げが自在等のメリットを有することから、電解質を固体化した固体電解質電池の研究が盛んに行われている。このような固体電解質として、可塑剤を含んだ固体電解質であるゲル状電解質や、高分子にリチウム塩を溶かし込んだ高分子固体電解質等が挙げられる。

【0004】

こうした電池の薄型、軽量というメリットを活かすべく、例えば特開昭57-1115820号公報に開示されるように、金属箔や金属蒸着層等の金属層が樹脂層間に挟まれたいわゆるラミネートフィルムを外装材として用いて、電池素子を封入するタイプの非水電解質電池が提案されている。この外装材の最内層をなすヒートシール層として、アクリル酸変性ポリエチレン、アクリル酸変性ポリプロピレンアイオノマー等の樹脂が用いられ、常温において比較的良好な気密性を示している。ところで、近年の電子機器、例えば電池をパソコンに搭載する場合、85℃にも及ぶ耐熱性が要求される。しかし、このような高温環境下において、ヒートシール層の樹脂が金属層から剥離し、電池の気密性が低下するといった問題があった。

【0005】

上記の問題を解決するために、特開平9-288996号公報に開示されるように、外装材の最内層をなすヒートシール層と金属層との間に、電解液バリア性に優れたポリエチレンテレフタレート等の絶縁層を設けるタイプの非水電解質電

池が提案されている。ヒートシール層と金属層との間に絶縁層が設けられた外装材をヒートシールすることにより、金属層とヒートシール層との間への電解液の侵入を抑制して金属層とヒートシール層との剥離を防止し、高温環境下においても比較的高い気密性を得ることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のようなヒートシール層を有する外装材を薄型・シート状の固体電解質電池に適用した場合、ヒートシール層の分だけ外装材が厚くなってしまい、固体電解質電池全体の厚みが必然的に厚くなってしまう。すなわち、外装材が存在するために、薄型・軽量化が可能であるという固体電解質電池のメリットが十分には活かされていなかった。また、固体電解質電池全体に占める電池反応に関与しない構成部材の割合が大きくなるため、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の低下を引き起こしていた。

【0007】

また、上述のような外装材の外周縁部の側面には、ヒートシール層の樹脂が露出している。このヒートシール層は、内側を電解液に、外側を外気にさらしているため、時間経過とともに、この露出したヒートシール層を通して微量の水分が電池の内部に侵入し、サイクル特性を劣化させるといった問題があった。

【0008】

また、外装材をヒートシールするために、外装材の外周縁部全体にわたって、いわゆる貼り付けしろを幅広く確保する必要があった。このため、電池反応に関与しない部分である貼り付けしろの面積が大となり、エネルギー密度の低下を引き起こしていた。

【0009】

そこで本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、さらなる薄型化、軽量化が可能であり、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の向上を図り、優れた気密性を有する固体電解質電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明にかかる固体電解質電池は、第1の集電体の一方の面に、当該第1の集電体の外周縁部を集電体露出部分として残して形成された第1の電極活物質層を備えた第1の電極と、第2の集電体の両面に形成された第2の電極活物質層を備えた第2の電極と、上記第1の電極と上記第2の電極との間に介在された固体電解質とを有し、上記第2の電極は、上記固体電解質を介して、第1の電極活物質層と第2の電極活物質層とが相対向するように上記第1の電極によって挟み込まれるとともに、上記第1の電極の集電体露出部分が接合されることにより、上記第1の電極中に密閉されていることを特徴とする。

【0011】

以上のように構成された固体電解質電池では、第1の集電体が外装材の機能を兼ねるため、第1の電極が外部と接続をとるための端子及び外装材が不要となる。それとともに、第1の電極の集電体露出部分が、ヒートシール用の樹脂を介すことなく直接接合されるため、極めて良好な気密性を得られるとともに、貼り付けしろとなる第1の電極の集電体露出部分の面積を大幅に縮小できる。

【0012】

また、上述の目的を達成するために、本発明にかかる固体電解質電池の製造方法では、第1の集電体の一方の面に、当該第1の集電体の外周縁部を集電体露出部分として残して第1の電極活物質層を形成して第1の電極を作製する第1の電極作製工程と、第2の集電体の両面に第2の電極活物質層を形成して第2の電極を作製する第2の電極作製工程と、上記第1の電極作製工程で作製された第1の電極及び上記第2の電極作製工程で作製された第2の電極を、固体電解質を介して第1の電極活物質層と第2の電極活物質層とが相対向するように、上記第2の電極を上記第1の電極によって挟み込む挟み込み工程と、上記挟み込み工程で第2の電極を挟み込んだ上記第1の電極の集電体露出部分を接合することにより、上記第2の電極を上記第1の電極中に密閉する密閉工程とを有することを特徴とする。

【0013】

以上のような固体電解質電池の製造方法では、ヒートシール用の樹脂を介することなく第1の電極の集電体露出部分を貼り付けしろとして直接接合し、密閉することにより、薄型、軽量且つ気密性に優れた固体電解質電池を製造できる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる固体電解質電池の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0015】

先ず、本実施の形態に示す固体電解質電池の一構成例を、図1に示す。また、図1中、A-B線における断面図を図2に、C-D線における断面図を図3に示す。この固体電解質電池1は、第1の電極である一対の正極2と、上記正極2中に密閉された第2の電極である負極3と、負極3と物理的・電気的に接続された負極端子4と、負極端子4と正極2との間に配された封口材5と、一対の固体電解質層6とを有している。

【0016】

正極2は、正極集電体2aと、正極集電体2aの一方の面上に形成された正極活性物質層2bとを有している。正極集電体2aの一方の面の外周縁部には、正極活性物質層2bは形成されずに正極集電体2aが露出しており、正極集電体露出部分2cとされている。

【0017】

負極3は、負極集電体3aと、負極集電体3aの両面に形成された負極活性物質層3bとを有している。負極端子4は、正極2の外周縁部の一部に形成された端子取り出し口において、封口材5に被覆されることにより正極2と絶縁されて、固体電解質電池1の外側に導出されている。

【0018】

そして、図2及び図3に示すように、負極集電体3aの両面に負極活性物質層3bを有する負極3は、一対の固体電解質層6を介して負極活性物質層3bと正極活性物質層2bとが相対向するように、一対の正極2に挟み込まれている。それとと

もに、負極3は、正極2の外周縁部に形成された正極集電体露出部分2cが貼り付けしろとして互いに接合されることにより、一対の固体電解質層6とともに当該正極2内に密閉されている。

【0019】

上記のような構成からなる固体電解質電池1において、一対の正極2が、それぞれの正極集電体2aを最外層として、正極集電体露出部分2cを接合することにより、負極3と固体電解質層6とを内側に密閉している。すなわち、正極集電体2aは、正極2の集電体として機能するとともに、固体電解質電池1の内部を外気から遮断・密閉する外装材の機能を果たす。したがって、正極2と負極3と固体電解質層6とからなる電池素子を収納するために従来必要であった外装材が不要となる。

【0020】

特に、薄型・シート状の固体電解質電池1において外装材が不要となることで、固体電解質電池1の厚みを減少させ、さらなる薄型化を図ることができる。このため、電解質としてゲル状電解質や高分子固体電解質等を用いた固体電解質電池1の、薄型、軽量であるという利点を最大限発揮できる。さらに、外装材が不要となることで、エネルギー密度を向上させることができる。

【0021】

また、従来の電池において、電池素子は絶縁性の外装材によって密閉されていたため、正極2及び負極3からそれぞれ端子を取り出して外部に導出する必要があった。しかし、本実施の形態にかかる固体電解質電池1は、正極2が外装材を兼ねるために、負極端子4以外の全ての部分が正極端子として機能することができる。したがって、内部に封入されている負極3のみが端子の設置・導出を必要とし、新たな正極端子の設置・導出が不要となるため、固体電解質電池1のさらなる軽量化及び省スペース化を実現することができる。さらに、この固体電解質電池1を搭載する電子機器は、正極端子の存在する位置に制約されることなく設計できるため、電子機器の軽量化及び省スペース化を実現することもできる。

【0022】

さらにまた、この固体電解質電池1では、正極2の外周縁部をなす正極集電体

露出部分2cが貼り付けしろとして用いられ、ヒートシール用の樹脂を介在させることなく直接接合されて、負極3と固体電解質層6とを密閉している。このため、ヒートシール用の樹脂を介して固体電解質電池1の内部へ水分が透過・侵入する事がない、電池内部の気密性を確実に保持できる。したがって、水分の侵入による充放電サイクル劣化を防止することができる。

【0023】

さらにまた、正極2の外周縁部をなす正極集電体露出部分2cが、ヒートシール用の樹脂を介在させることなく直接接合されているため、正極集電体露出部分2cの幅を従来よりも狭くすることができる。この結果、電池反応に関与しない部分である正極集電体露出部分2cの面積を縮小できるため、さらなるエネルギー密度の向上が可能になる。

【0024】

負極集電体3aとしては、例えば銅、ニッケル、ステンレス等からなる金属箔を用いることができる。また、負極集電体3aは、固体電解質電池1の内部に封入・密閉される場合、箔状のほか、ラス状、パンチングメタル状、網状等の形状をとることができる。負極集電体3aの厚さは、固体電解質電池1の薄型化を考慮すると、 $30\mu m$ 以下であることが好ましい。

【0025】

リチウム一次電池又はリチウム二次電池を構成する場合、負極活性物質層3bに含まれる負極活性物質としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドープ、脱ドープできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドープ、脱ドープできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素纖維、有機高分子化合物焼成体、炭素纖維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、二トルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものと示す。

【0026】

上述した炭素材料のほか、リチウムをドープ、脱ドープできる材料として、ポ

リアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金として、リチウムーアルミニウム合金等を使用することができる。

【0027】

正極集電体 2a としては、例えばアルミニウム、ニッケル、ステンレス等からなる金属箔を用いることができる。また、正極集電体 2a は、固体電解質電池 1 の内部に封入・密閉される場合、箔状のほか、ラス状、パンチングメタル状、網状等の形状をとることができる。正極集電体 2a の厚さは、固体電解質電池 1 の薄型化を考慮すると、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0028】

正極活物質層 2b に含まれる正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。

【0029】

例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。また、 LiM_xO_2 (式中 M は一種以上の遷移金属を表し、x は電池の充放電状態によって異なり、通常 0 . 05 以上、1 . 10 以下である。) を主体とするリチウム含有遷移金属酸化物等を使用することができる。このリチウム含有遷移金属酸化物を構成する遷移金属 M としては、 Co 、 Ni 、 Mn 等が好ましい。このようなリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらのリチウム含有遷移金属酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極 2 活物質となる。特に、大容量を得られるという点から、正極活物質としてスピネル型結晶構造を有するマンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物を用いることが好ましい。正極活物質層 2b には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0030】

固体電解質層6としては、隔膜性及び粘着性を有する高分子固体電解質や、この高分子固体電解質に可塑剤を添加したゲル電解質等を用いることができる。

【0031】

例えば、高分子固体電解質は、マトリクスピリマ中に電解質塩が分散されてなる。

【0032】

電解質塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 等を単独又は混合して使用することができる。その中でも、イオン伝導性等の観点から、 LiPF_6 を使用することが好ましい。

【0033】

マトリクスピリマは、ポリマ単体もしくはこれを用いたゲル電解質が、室温で 1 mS/cm 以上のイオン伝導度を示すものであれば、特に化学的な構造は限定されない。このマトリクスピリマとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリシロキサン系化合物、ポリフオスファゼン系化合物、ポリプロピレンオキサイド、ポリメチルメタアクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリエーテル系化合物等が挙げられる。又は、上記高分子にその他の高分子を共重合させた材料を用いることも可能である。化学的安定性及びイオン伝導性の観点からは、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンの共重合比が重量比で8%未満となる材料を使用するのが好ましい。

【0034】

ゲル電解質は、電解質塩と、マトリクスピリマと、可塑剤としての膨潤溶媒とを含有する。

【0035】

上記高分子固体電解質をゲル電解質とする可塑剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルスルフォオキサイド、1, 3-ジオキソラン、メチルスルフ

オメート、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、スルホラン、2, 4-ジフロロアニソール、ビニレンカーボネート等の非水溶媒を単独又は混合して用いることができる。

【0036】

封口材5は、正極集電体露出部分2cの一部に形成された端子取り出し口において、正極集電体露出部分2cと負極端子4との接触部分に配されている。封口材5が負極端子4を被覆して、正極集電体露出部分2cで挟み込まれることによって、正極2に存在するバリ等によるショートが防止され、また、端子取りだし口における気密性が向上する。封口材5の材料としては、電極端子に対して接着性を示すものであれば材料は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン及びこれらの共重合体等、ポリオレフィン樹脂からなるものを用いることが好ましい。

【0037】

上述の説明のように、一対の正極2が、それぞれの正極集電体2aを最外層として、正極集電体露出部分2cを接合することにより、負極3と固体電解質層6とを内側に密閉している。このように、正極2は外装材の機能を兼ねるため、新たな外装材が不要となるとともに、外装材を兼ねる正極2には新たな端子の設置が不要となる。このため、固体電解質電池1のさらなる薄型化、軽量化及びエネルギー密度の向上を図ることができる。

【0038】

また、一対の正極2は、正極2の外周縁部をなす正極集電体露出部分2cにおいてヒートシール用樹脂を介在することなく直接接合されて、負極3と固体電解質層6とを密閉している。このように、水分が透過する虞のあるヒートシール用の樹脂を用いないため、水分の侵入によって起こる充放電サイクル劣化を防止することができる。また、貼り付けしろとなる正極集電体露出部分2cの幅を従来よりも狭くすることができるため、電池反応に関与しない正極集電体露出部分2cの面積をより縮小することができる。したがって、固体電解質電池1のさらなるエネルギー密度の向上が可能となる。

【0039】

そして、上述のような構成の固体電解質電池1は、以下のようにして作製される。

【0040】

先ず、正極集電体2aの一方の面に正極活物質層2bを形成することにより、正極2を作製する。

【0041】

正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体2aとなる例えばアルミニウム箔等の金属箔の片面に、正極集電体2aの外周縁部を正極集電体露出部分2cとして残して均一に塗布、乾燥することにより正極活物質層2bが形成されて正極2が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、キャスト塗布、焼結等の手法を用いて正極活物質層2bを形成することもできる。

【0042】

正極集電体2a上に正極活物質層2bを形成せずに、正極集電体露出部分2cとする方法としては、例えば、正極集電体2aの一方の面の全面に正極活物質層2bを形成した後、正極2の外周縁部に形成された正極活物質層2bを除去して所定の形状の正極集電体露出部分2cとする手法や、正極集電体2aの一方の面に正極活物質層2bをパターン塗布等によって予め所定の形状に形成する手法等、いかなる方法を用いても構わない。

【0043】

次に、負極集電体3aの両面に負極活物質層3bを形成することにより、負極3を形成する。

【0044】

負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体3aとなる例えば銅箔等の金属箔の両面に均一に塗布、乾燥することにより負極活物質層3bが形成されて負極3が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる

。また、キャスト塗布、焼結等の手法を用いて負極活物質層3 bを形成することもできる。

【0045】

なお、上述の負極3及び正極2を作製する順序としては、特に限定されるものではなく、先ず集電体上に活物質層を形成して、その後に当該集電体を所定の形状に切断して電極とする順序や、先ず電極の形状に集電体を切断し、その後に当該集電体上に活物質層を形成して電極とする順序等、いかなる順序であっても構わない。

【0046】

次に、負極3の両面に形成された負極活物質層3 b上に、固体電解質層6を形成する。例えば固体電解質層6としてゲル電解質を用いる場合には、まず、非水溶媒に電解質塩を溶解させて可塑剤を作製する。そして、この可塑剤にマトリクスピリマを添加し、よく攪拌してマトリクスピリマを溶解させてソル状の電解質溶液を得る。そして、この電解質溶液を負極活物質層3 b上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスピリマがゲル化して、負極活物質層3 b上にゲル電解質からなる固体電解質層6が形成される。

【0047】

また、負極3上に固体電解質層6を形成したことと同様に、正極2の一方の面上に形成された正極活物質層2 b上に、固体電解質層6を形成する。

【0048】

次に、負極3の負極集電体3 aの一部に、負極端子4を接続する。負極端子4には、正極集電体2 a露出部分と接触する部分に、予め絶縁材料からなる封口材5を貼り付けておく。

【0049】

次に、図4に示すように、固体電解質層6を介して正極活物質層2 bと負極活物質層3 bとが相対向するようにして、負極3を一対の正極2によって挟み込む。すなわち、固体電解質層6が両面に形成された負極3及び固体電解質層6が片面に形成された一対の正極2を、固体電解質層6どうしが接するようにして積層する。このとき、正極2の外周縁部に形成された正極集電体露出部2 cを、互い

の位置が一致するようにして重ね合わせる。負極3に接続された負極端子4を、封口材5を介して正極集電体露出部分2cで挟み込んで、固体電解質電池1の外側へ導出する。

【0050】

また、固体電解質層6として隔膜性の低い電解質を用いる場合には、負極3と正極2との物理的接触を防止するため、例えば図5に示すように、負極3と正極2との間に、セパレータ7を配することもできる。セパレータ7としては、多孔質ポリオレフィンや不織布等を用いることができる。

【0051】

最後に、互いの正極集電体露出部分2cを一致させて重ね合わされた一対の正極2を、当該正極集電体露出部分2cどうしを直接接合することにより、負極3を正極2中に密閉して、図1、図2及び図3に示すような固体電解質電池1を作製する。

【0052】

ここで、正極集電体露出部分2cを接合する方法としては、例えば電子ビーム溶接、レーザー溶接、超音波溶接、抵抗溶接又は圧接等の方法を用いることができる。

【0053】

ただし、負極端子4を固体電解質電池1の外側へ導出するための端子取り出し口においては、上述のような方法によって正極集電体露出部分2cどうしを直接接合せずに、封口材5を介してヒートシールすることにより密閉する。

【0054】

上述のように、本手法によれば、内部に密閉された負極3の端子取り出し口を除いて、外装材を兼ねる正極2の外周縁部全体を、ヒートシール用の樹脂を用いることなく直接接合している。これにより、固体電解質電池1の内部への水分の侵入を防ぎ、気密性を確実に保持できる。

【0055】

さらに、貼り付けしろとなる、電池反応に関与しない正極集電体露出部2cの面積を縮小するために、エネルギー密度を向上させることができる。

【0056】

ところで、上述の説明では、外装材を兼ねる第1の電極として正極を用い、内部に密閉される第2の電極として負極を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、負極と正極とが逆になっていても構わない。このような固体電解質電池の一構成例を、図6に示す。また、図6中、E-F線における断面図を図7に、G-H線における断面図を図8に示す。この固体電解質電池11は、第1の電極である一対の負極12と、上記負極12中に密閉された第2の電極である正極13と、正極13と物理的・電気的に接続された正極端子14と、正極端子14と負極12との間に配された封口材15と、一対の固体電解質層16とを有している。

【0057】

負極12は、負極集電体12aと、負極集電体12aの一方の面上に形成された負極活性質層12bとを有している。負極集電体12aの一方の面の外周縁部には、負極活性質層12bは形成されずに負極集電体12aが露出しており、負極集電体露出部分12cとされている。

【0058】

正極13は、正極集電体13aと、正極集電体13aの両面に形成された正極活性質層13bとを有している。正極端子14は、負極12の外周縁部の一部に形成された端子取り出し口において、封口材15に被覆されることにより負極12と絶縁されて、固体電解質電池11の外側に導出されている。

【0059】

そして、図7及び図8に示すように、正極集電体13aの両面に正極活性質層13bを有する正極13は、一対の固体電解質層16を介して正極活性質層13bと負極活性質層12bとが相対向するように、一対の負極12に挟み込まれている。それとともに、正極13は、負極12の外周縁部に形成された負極集電体露出部分12cが互いに接合されることにより、一対の固体電解質層16とともに当該負極12内に密閉されている。

【0060】

上述の説明のように、一対の負極12が、それぞれの負極集電体12aを最外

層として、負極集電体露出部分12cを貼り付けしろとして接合することにより、正極13と固体電解質層16とを内側に密閉している。このように、負極13は外装材の機能を兼ねるため、新たな外装材が不要となるとともに、外装材を兼ねる負極12には新たな端子の設置が不要となる。このため、固体電解質電池11のさらなる薄型化、軽量化及びエネルギー密度の向上を図ることができる。

【0061】

また、一対の負極12は、負極12の外周縁部をなす負極集電体露出部分12cにおいてヒートシール用の樹脂を介在することなく直接接合されて、正極13と固体電解質層6とを密閉している。このように、水分が透過する虞のあるヒートシール用の樹脂を用いないため、水分の侵入によって起こる充放電サイクル劣化を防止することができる。また、貼り付けしろとなる負極集電体露出部分12cの幅を従来よりも狭くすることができるため、電池反応に関与しない負極集電体露出部分12cの面積をより縮小することができる。したがって、固体電解質電池11のさらなるエネルギー密度の向上が可能となる。

【0062】

なお、第1の電極として負極を用い、第2の電極として正極を用いた図6、図7及び図8に示す固体電解質電池11は、負極と正極とが入れ替わっていること以外は、図1に示す固体電解質電池1と略同様の構成となっている。したがって、ここでは、固体電解質電池11の各構成についての詳細な説明を省略する。

【0063】

ところで、上述の説明では、外装材を兼ねる一対の第1の電極が、それぞれの集電体を最外層として、集電体露出部分を貼り付けしろとして接合することにより、第2の電極と固体電解質層とを密閉する構造であったが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、外装材を兼ねる第1の電極を一枚用い、この第1の電極が二つ折りに折り畳まれることによって、第2の電極を挟み込み、第2の電極と固体電解質層とを密閉する構造であっても構わない。

【0064】

このような固体電解質電池の一構成例を、図9に示す。また、図9中、I-J線における断面図を図10に、K-L線における断面図を図11に示す。この固

体電解質電池21は、例えば、第1の電極である正極22と、上記正極22中に密閉された第2の電極である負極23と、負極23と物理的・電気的に接続された負極端子24と、負極端子24と正極22との間に配された封口材25と、固体電解質層26とを有している。

【0065】

正極22は、正極集電体22aと、正極集電体22aの一方の面に形成された正極活物質層22bとを有している。正極集電体22aの一方の面の外周縁部には、正極活物質層22bは形成されずに正極集電体22aが露出しており、正極集電体露出部分22cとされている。なお、正極22は、二つ折りに折り畳まれたときに負極23と略等しい大きさとなるように、負極23の大きさの約2倍とされている。

【0066】

負極23は、負極集電体23aと、負極集電体23aの両面に形成された負極活物質層23bとを有している。負極端子24は、正極22の外周縁部の一部に形成された端子取り出し口において、封口材25に被覆されることにより正極22と絶縁されて、固体電解質電池21の外側に導出されている。

【0067】

そして、図10及び図11に示すように、負極集電体23aの両面に負極活物質層23bを有する負極23は、一枚の正極22を二つ折りに折り畳むことによって、固体電解質層26を介して負極活物質層23bと正極活物質層22bとが相対向するように、一枚の正極22に挟み込まれている。それとともに、負極23は、正極22の外周縁部に形成された正極集電体露出部分22cが互いに重ね合わされている3方の辺S1、S2及びS3を接合されることにより、固体電解質層26とともに当該正極22内に密閉されている。

【0068】

上述の説明のように、一枚の正極22は、正極集電体22aを最外層として二つ折りに折り畳まれて、正極集電体露出部分22cが接合されることにより、正極活物質層22bと負極23と固体電解質層26とを密閉している。このように、正極2は外装材の機能を兼ねるため、新たな外装材が不要となるとともに、外

装材を兼ねる正極22には新たな端子の設置が不要となる。このため、固体電解質電池21のさらなる薄型化、軽量化及びエネルギー密度の向上を図ることができる。

【0069】

また、一枚の正極22は、正極22の外周縁部をなす正極集電体露出部分22cにおいてヒートシール用の樹脂を介在することなく直接接合されて、負極23と固体電解質層26とを密閉している。このように、水分が透過する虞のあるヒートシール用の樹脂を用いないため、水分の侵入によって起こる充放電サイクル劣化を防止することができる。また、貼り付けしろとなる正極集電体露出部分22cの幅を従来よりも狭くすることができるため、電池反応に関与しない正極集電体露出部分22cの面積をより縮小することができる。したがって、固体電解質電池21のさらなるエネルギー密度の向上が可能となる。

【0070】

なお、図9、図10及び図11に示す固体電解質電池21は、第1の電極である正極を一枚用い、これを二つ折りにして負極と固体電解質層とを挟み込んで密閉したこと以外は、図1に示す固体電解質電池1と略同様の構成となっている。したがって、ここでは、固体電解質電池21の各構成についての詳細な説明を省略する。

【0071】

なお、上述のように、第1の電極及び第2の電極は、それぞれ負極及び正極のどちらであっても構わないが、外装材を兼ねる第1の電極として負極を用いることが好ましい。より大きい面積を確保できる第1の電極として負極を用いることによって、充電時のリチウム析出を抑制することができる。

【0072】

なお、上述の固体電解質電池の厚みは、2mm以下であることが好ましく、さらに1mm以下であることが好ましい。電池の厚みが薄い場合、外装材自身が厚み及び重量を有するために、ある程度の厚みを有する電池に比べて、外装材が電池全体の体積及び重量に与える影響が必然的に大となってしまう。このため、特に薄型の電池において、外装材が存在することによる体積エネルギー密度及び重

量エネルギー密度のロスが顕著となる。したがって、電池の厚みが2mm以下であるような薄型・シート状の固体電解質電池に本発明を適用することで、外装材が不要となるため、薄型化、軽量化及びエネルギー密度の向上といった本発明の効果を最大限発揮できる。

【0073】

なお、上述の説明では、集電体である金属箔が外装材として機能し、固体電解質電池の最外層をなしているが、活物質層が形成されていない集電体のもう一方の面に、固体電解質電池の最外層として、例えばナイロン等をコーティングすることによって被覆層を設けることもできる。被覆層を設けることにより、金属箔からなる集電体に強度が付与されるため、集電体の厚みを薄くすることができる。したがって、固体電解質電池のさらなる薄型化、軽量化及びエネルギー密度の向上を図ることができる。

【0074】

なお、上述したような本発明にかかる固体電解質電池は、矩形状に限定されず、いかなる形状であっても構わない。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0075】

【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づいて説明する。

【0076】

〈実施例〉

先ず、負極を作製した。

【0077】

破碎した黒鉛粉末を90重量部と、結着剤としてポリ(ビニリデンフルオロライド-*c*o-ヘキサフルオロプロピレン)を10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこの負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、得られたスラリー状の負極合剤を、負極集電体である厚さ10μmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して

負極活物質層とし、負極を作製した。

【0078】

次に、正極を作製した。

【0079】

正極活物質 (LiCoO_2) を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを 0.5 モル : 1 モルの比率で混合し、空気中 900°C で 5 時間焼成した。得られた LiCoO_2 を 90 重量部と、導電剤として黒鉛を 6 重量部と、結着剤としてポリ(ビニリデンフルオロライド- co -ヘキサフルオロプロピレン) を 4 重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこの正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、得られたスラリー状の正極合剤を、正極集電体である厚さ $40 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に均一にパターン塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して正極活物質層とし、正極を作製した。

【0080】

次に、ゲル状の電解質層を作製した。

【0081】

負極集電体の両面に形成された負極活物質層上及び正極集電体の片面に形成された正極活物質層上に、炭酸エチレンを 42.5 重量部と、炭酸プロピレンを 42.5 重量部と、 LiPF_6 を 15 重量部とからなる可塑剤を 30 重量部に、ポリ(ビニリデンフルオロライド- co -ヘキサフルオロプロピレン) を 10 重量部、そして炭酸ジメチルを 60 重量部とを混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で 8 時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去しゲル状の電解質層を得た。

【0082】

次に、図 5 に示すように、固体電解質層が両面に形成された負極を、固体電解質が片面に形成された一对の正極にて挟み込んで圧着させた。

【0083】

最後に、正極の外周縁部に形成された正極集電体露出部を、負極端子の取り出し口を除いて、電子ビーム溶接することによって直接接合して、 $140 \text{ mm} \times 1$

9.6 mmのA5型シート状であり、厚みが560 μmであるリチウムイオン二次電池を作製した。なお、負極端子の取り出し口においては、負極端子に予め幅が8 mmであり、厚さが40 μmである酸変性CPPフィルムを貼り付け、180 °Cのヒートシール機を用いて減圧封止した。

【0084】

〈比較例〉

先ず、実施例と同様にして、正極合剤を作製し、厚さ20 μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形して正極活性物質層とし、正極を作製した。次に、実施例と同様にして負極を作製した。

【0085】

次に、負極集電体の両面に形成された負極活性物質層上及び正極集電体の片面に形成された正極活性物質層上に、実施例と同様にしてそれぞれゲル状の電解質層を形成した。

【0086】

次に、ゲル状の電解質層が形成された負極及び正極を、ゲル状の電解質層側を合わせて圧着することで、電池素子を作製した。

【0087】

以上のようにして作製された電池素子を、キャストポリプロピレン30 μm／アルミニウム箔40 μm／ナイロン15 μmからなるアルミラミネートフィルム内に挿入し、このアルミラミネートフィルムの外周縁部を、180 °Cのヒートシール機を用いて減圧封止した。これにより、140 mm×200 mmのシート状であり、厚みが690 μmであるリチウムイオン二次電池を作製した。

【0088】

以上のように作製された実施例及び比較例について、充放電サイクル初期のエネルギー密度と、500サイクル後の放電容量維持率を測定した。結果を表1に示す。

【0089】

【表1】

	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	体積エネルギー密度 (Wh/L)	放電容量維持率 (%)
実施例	148	310	81
比較例	131	290	39

【0090】

表1の結果から明らかなように、実施例では重量エネルギー密度、体積エネルギー密度及び放電容量維持率の何れにおいても、比較例に比べて優れた値を示した。このことから、正極が外装材を兼ねることによって、エネルギー密度を向上できることができた。また、正極集電体露出部分を直接接合することによって、気密性が確実に保持されて、水分の侵入による充放電サイクル劣化を防止できることがわかった。

【0091】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、第1の電極が外装材の機能を兼ねる。このため、第1の電極のための新たな端子の設置及び新たな外装材が不要となり、固体電解質電池をさらに薄型化、軽量化できる。それとともに、第1の電極の端子の位置に制約されることなく電子機器に搭載できるため、電子機器の薄型化、軽量化も可能である。また、第1の電極の外周縁部をなす第1の電極の集電体露出部分が、ヒートシール用の樹脂を介在させることなく直接接合されて固体電解質電池を密閉しているため、極めて良好な気密性を得られるとともに、第1の集電体露出部分のシール面積を大幅に縮小できる。したがって、さらなる薄型化、軽量化及び高エネルギー密度が実現され、優れた充放電サイクル特性を有する固体電解質電池を提供できる。

【0092】

また、本発明にかかる固体電解質電池の製造方法によれば、ヒートシール用の樹脂を介すことなく、第1の電極の集電体露出部分を直接接合することにより固体電解質電池を密閉しているため、薄型化、軽量化が可能であるとともに、極

めて良好な気密性を得られる。したがって、本手法によれば、薄型、軽量、高エネルギー密度且つ優れた充放電サイクル特性を有する固体電解質電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明にかかる固体電解質電池の一構成例を示す斜視図である。

【図 2】

図 1 に示す固体電解質電池の、A-B 線における断面図である。

【図 3】

図 1 に示す固体電解質電池の、C-D 線における断面図である。

【図 4】

一対の正極で負極を挟み込む状態を示す斜視図である。

【図 5】

一対の正極で、セパレータを介して負極を挟み込む状態を示す斜視図である。

【図 6】

本発明にかかる固体電解質電池の他の構成例を示す斜視図である。

【図 7】

図 6 に示す固体電解質電池の、E-F 線における断面図である。

【図 8】

図 6 に示す固体電解質電池の、G-H 線における断面図である。

【図 9】

本発明にかかる固体電解質電池の他の構成例を示す斜視図である。

【図 10】

図 9 に示す固体電解質電池の、I-J 線における断面図である。

【図 11】

図 9 に示す固体電解質電池の、K-L 線における断面図である。

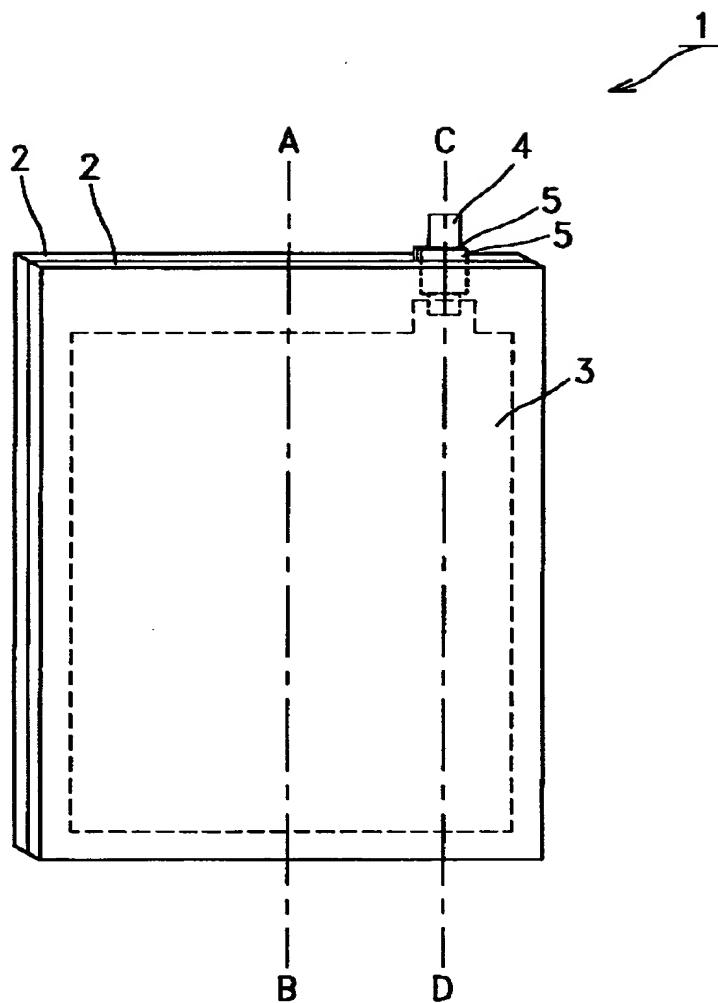
【符号の説明】

- 1 固体電解質電池、2 正極、2 a 正極集電体、2 b 正極活物質層、2 c 正極集電体露出部分、3 負極、3 a 負極集電体、3 b 負極活物質層、4

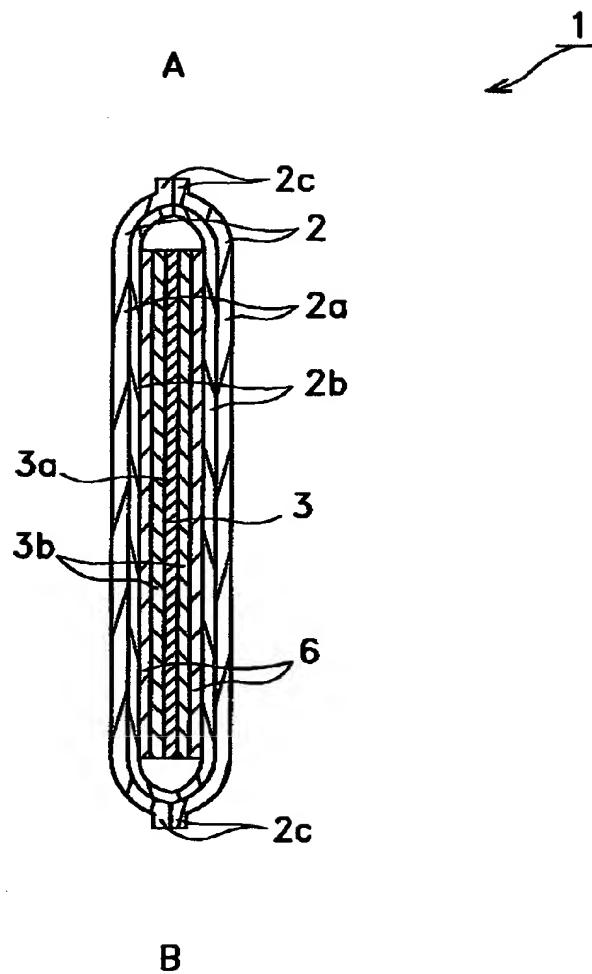
負極端子、5 封口材、6 固体電解質層、7 セパレータ、11 固体電解質電池、12 負極、12a 負極集電体、12b 負極活物質層、12c 負極集電体露出部分、13 正極、13a 正極集電体、13b 正極活物質層、14 正極端子、15 封口材、16 固体電解質層、21 固体電解質電池、22 正極、22a 正極集電体、22b 正極活物質層、22c 正極集電体露出部分、23 負極、23a 負極集電体、23b 負極活物質層、24 負極端子、25 封口材、26 固体電解質層

【書類名】 図面

【図1】

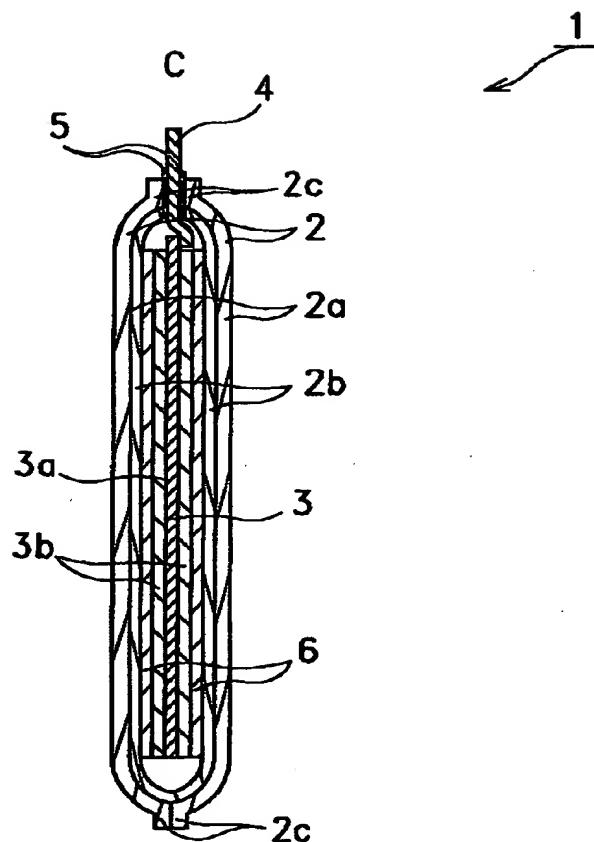


【図2】



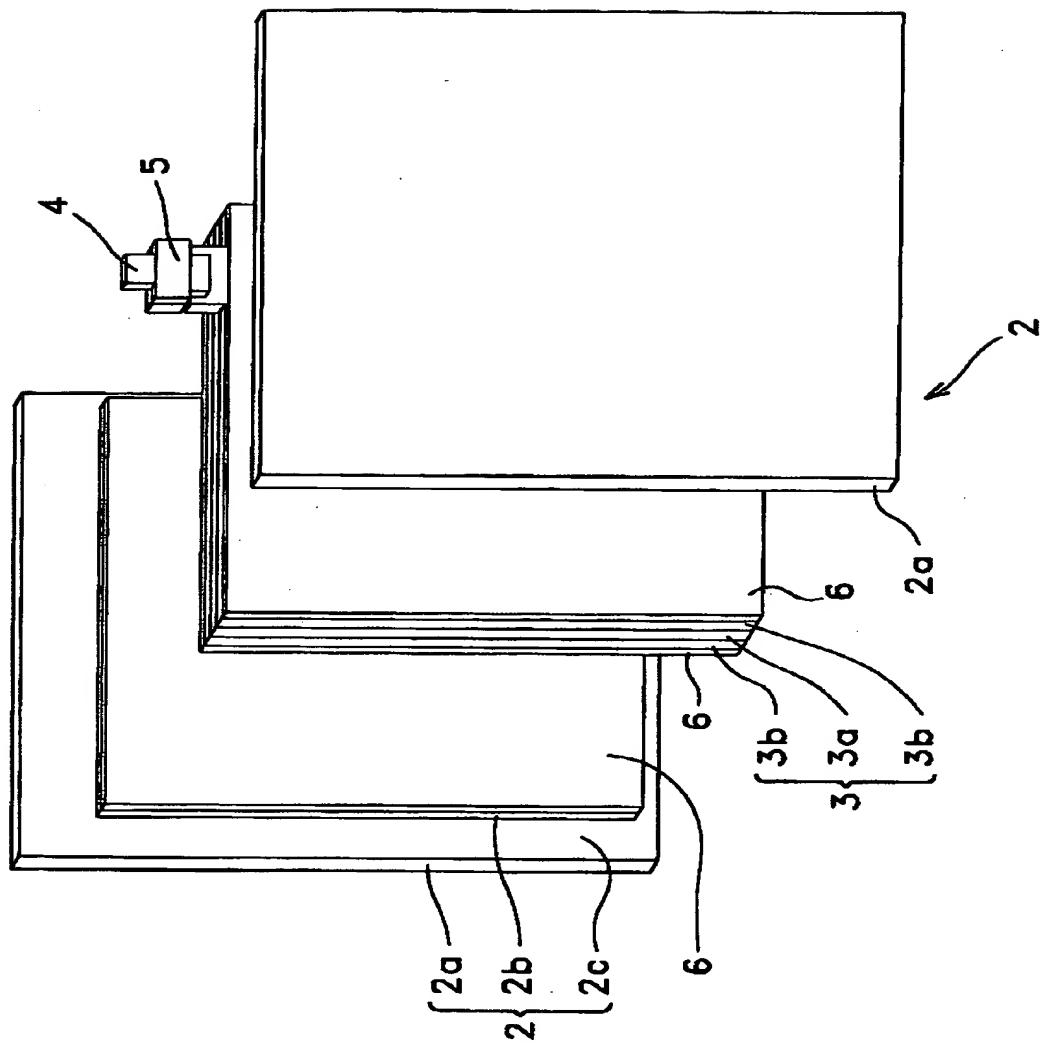
B

【図3】

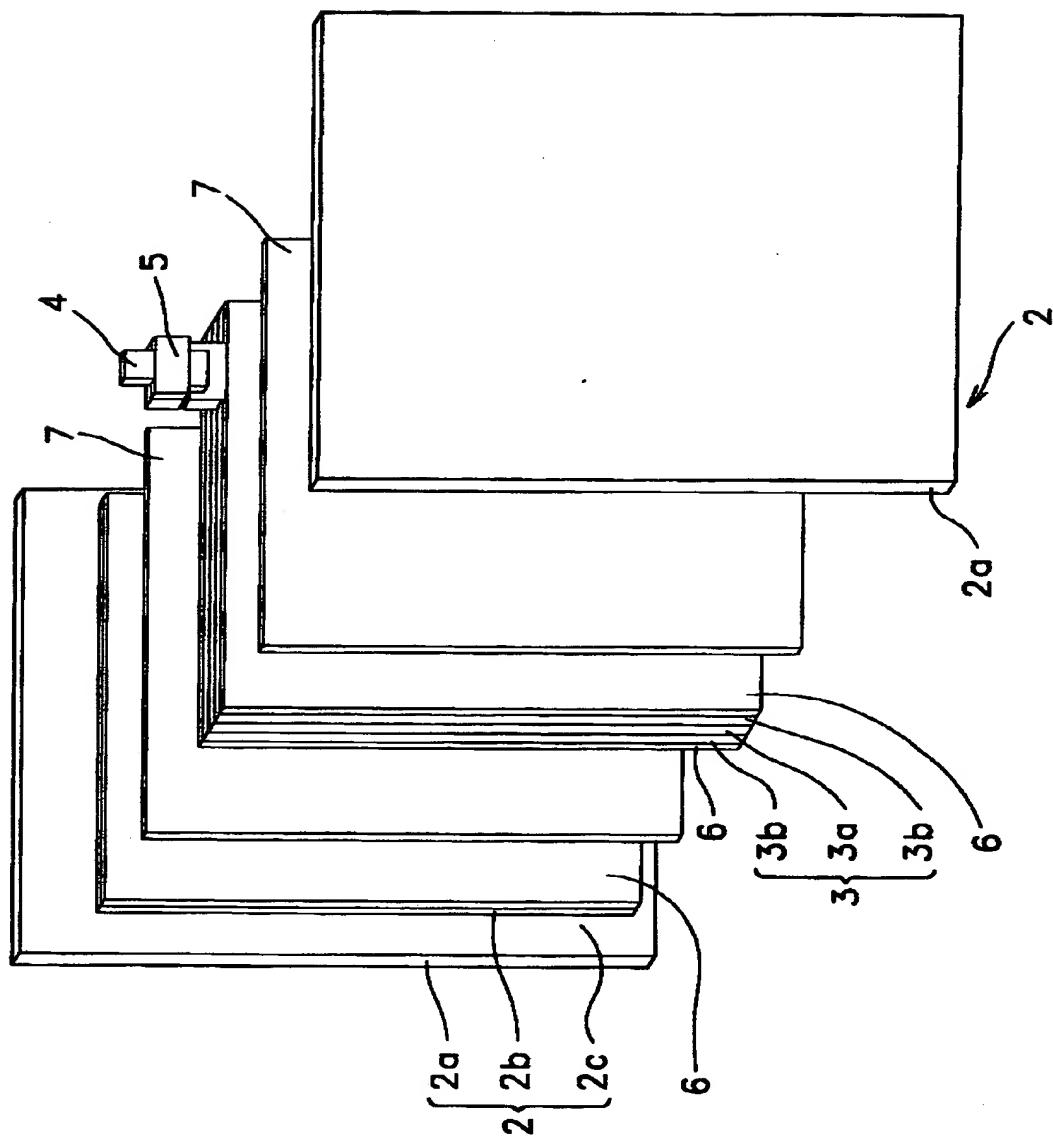


D

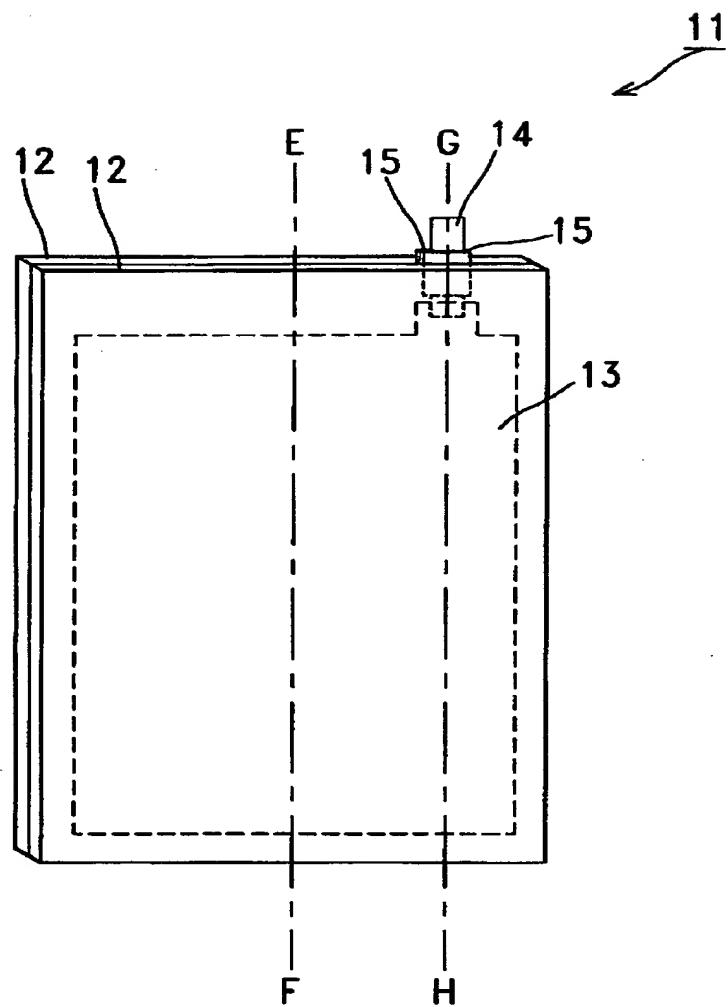
【図4】



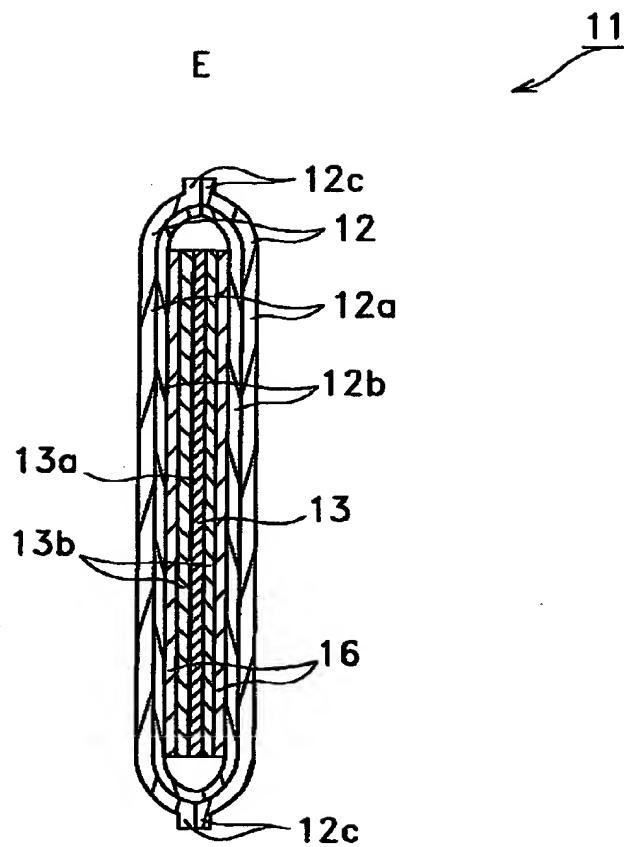
【図5】



【図6】

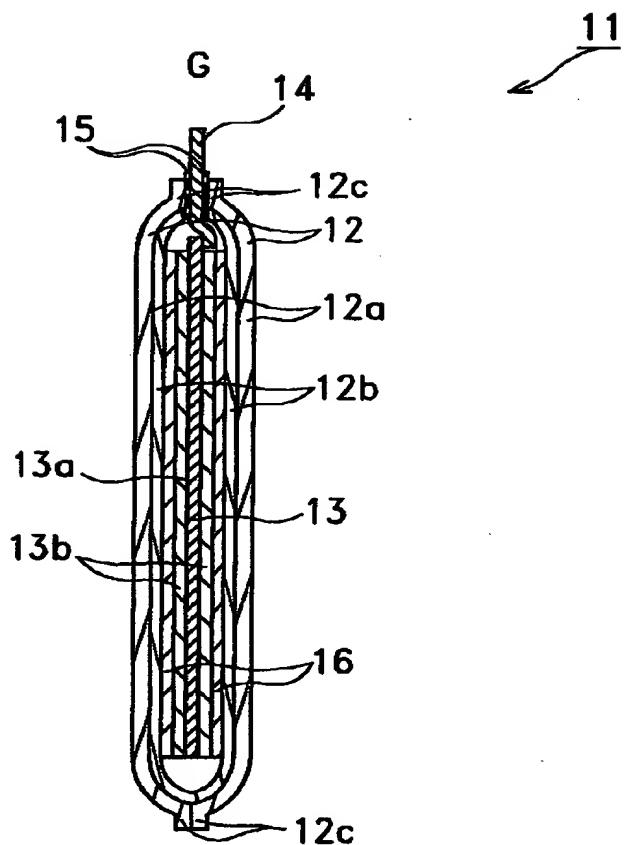


【図7】



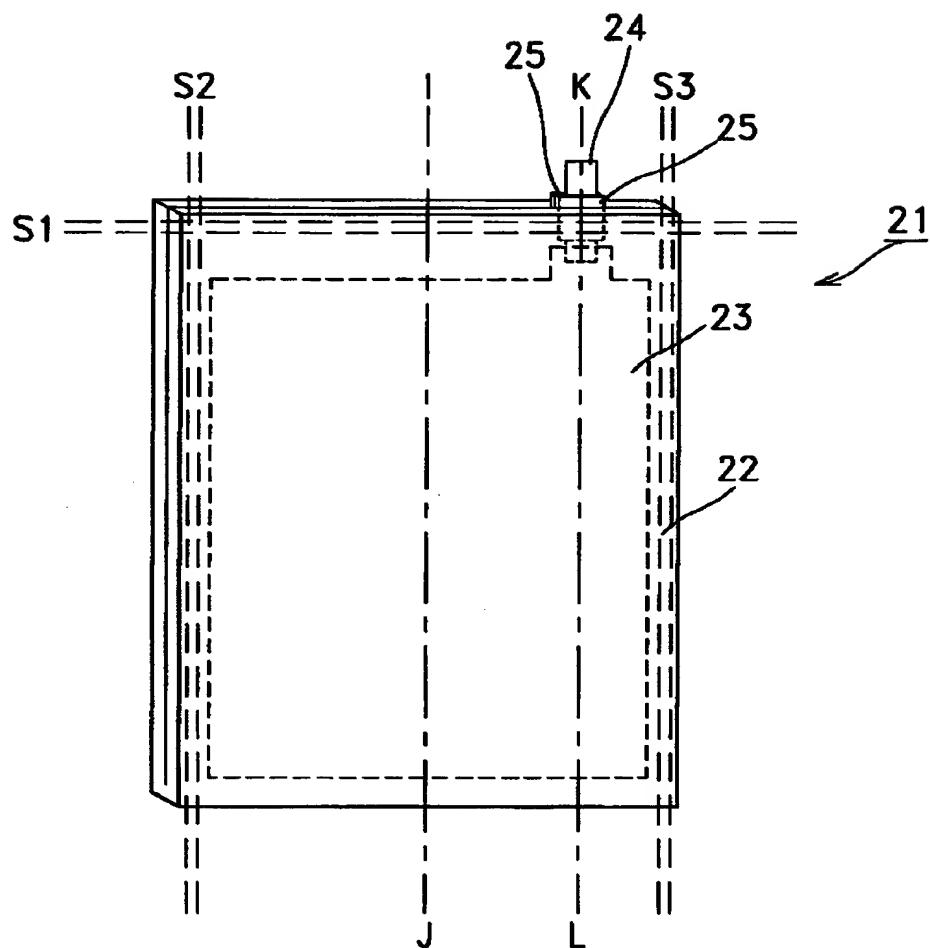
F

【図8】

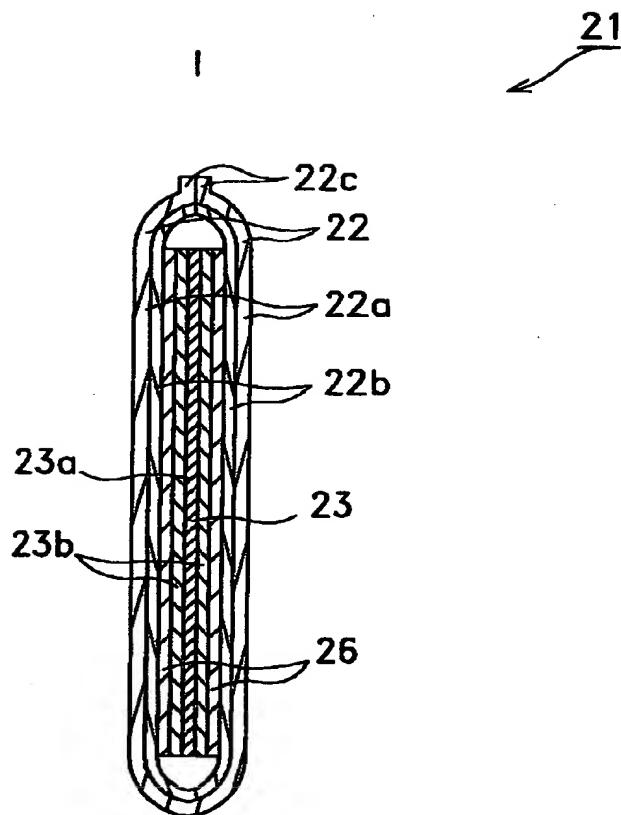


H

【図9】

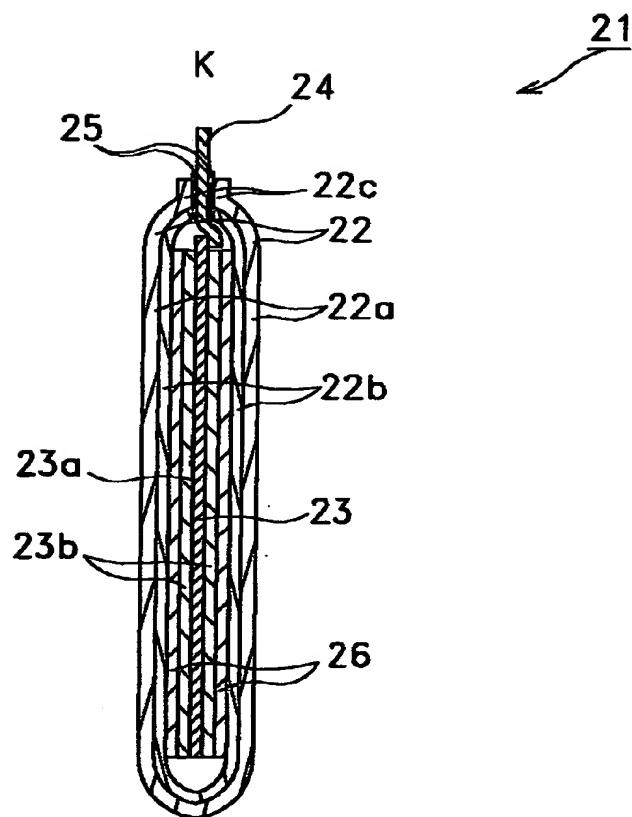


【図10】



J

【図11】



L

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 さらなる薄型化、軽量化が可能であり、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の向上を図り、優れた気密性を有する。

【解決手段】 第1の集電体2aの一方の面に、当該第1の集電体2aの外周縁部を集電体露出部分2cとして残して形成された第1の電極活物質層2bを備えた第1の電極2と、第2の集電体3aの両面に形成された第2の電極活物質層3bを備えた第2の電極3と、上記第1の電極2と上記第2の電極3との間に介在された固体電解質6とを有し、上記第2の電極3は、上記固体電解質6を介して、第1の電極活物質層2bと第2の電極活物質層3bとが相対向するように上記第1の電極2によって挟み込まれるとともに、上記第1の電極の集電体露出部分2cが接合されることにより、上記第1の電極2中に密閉されている。

【選択図】 図4

出願人履歴情報

識別番号 [00002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社